

# Ag(I) 敏化 TiO<sub>2</sub> 的可见光催化性能研究

陈 贝, 石 凯, 李巧玲\*

(中北大学理学院, 山西 太原 030051)

**摘要:**以葡萄糖为模板和碳源,经水热反应和高温煅烧得到碳掺杂介孔 TiO<sub>2</sub> 中空微球(C-TiO<sub>2</sub>),并以 C-TiO<sub>2</sub> 为载体,将 AgNO<sub>3</sub> 和 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 负载到 TiO<sub>2</sub> 介孔孔道中,在光催化过程中原位生成 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。利用 XRD、SEM、TEM 以及 UV-Vis DRS 对样品进行表征。以罗丹明 B 为模拟污染物,对样品在紫外光和可见光下的催化性能进行表征。结果表明,Ag(I)敏化后 TiO<sub>2</sub> 的载银量为 5.6%时光催化活性最佳,在紫外光下 20 min 时降解率为 98.6%,可见光下 40 min 降解率为 99.3%。

**关键词:**二氧化钛;磷酸银;可见光;催化

**中图分类号:**0643.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)02-0132-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.031

## Study on photocatalytic properties of Ag(I) sensitized C-TiO<sub>2</sub>

CHEN Bei, SHI Kai, LI Qiao-ling\*

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Carbon-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> hollow microspheres (C-TiO<sub>2</sub>) are prepared by hydrothermal reaction method and calcination method using glucose as template and carbon source. Using the prepared C-TiO<sub>2</sub> as supporter, AgNO<sub>3</sub> and NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> are supported into the mesoporous channels of TiO<sub>2</sub> and form Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in-situ during the photocatalytic process, which can improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. The Ag(I) sensitized C-TiO<sub>2</sub> samples are characterized by XRD, SEM, TEM, and UV-Vis DRS. The photocatalytic activity of the sensitized samples are evaluated through photocatalytic degradation of simulated contaminant Rhodamine B under ultraviolet light and visible light, respectively. The photocatalytic activity is the best when the content of Ag in Ag(I) sensitized C-TiO<sub>2</sub> is 5.6%, over which the degradation rate is 98.6% under the irradiation of ultraviolet light for 20 min and is 99.3% under the irradiation of visible light for 40 min.

**Key words:** titanium dioxide; silver phosphate; visible light; catalysis

TiO<sub>2</sub> 光催化是一种高效、经济、环境友好的去除水体中化学污染物和杀菌的有效方法,光氧化过程中产生的活性含氧基团能使污染物转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,被认为是最具开发潜力的光催化材料之一<sup>[1-3]</sup>。由于二氧化钛光催化的量子效率低,禁带宽度为 3.2 eV,在紫外光区才能表现出较高的催化能力,限制了其对太阳光的利用。因此,开发具有可见光响应的高活性光催化材料用于污水中有机污染物降解和杀菌仍是一个研究热点<sup>[4-6]</sup>。2010 年,叶金花课题组报道了具有可见光活性的 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 催化剂,在太阳光下光解水的量子效率达到 90%<sup>[7]</sup>。但是,Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化剂易光解并还原为弱活性 Ag<sup>[8]</sup>,金属 Ag 颗粒在光催化体系中会不可避免地降低可见光的吸收并阻止了反应物与光催化剂结合;使用含贵金属的原料限制了其大规模生产实际应用<sup>[9]</sup>。将两者结合在一起,既可以拓宽 TiO<sub>2</sub> 的光谱响应范围,继而提高光催化的能力,又可以提高磷酸银的稳定性,减少 Ag 的用量,使光催化剂大规模的工业应

用成为可能。Yao 等<sup>[10]</sup>采用原位沉积法将 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 纳米颗粒负载到 P25 表面制备出异构 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 光催化剂,不但提高了其可见光催化活性,而且化学稳定性和使用寿命也大幅提高。Yang 等<sup>[11]</sup>采用离子交换和水热法制备了 TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/RGO 三元复合物,比单独 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 表现出更好的光催化和抗菌性能,为开发低成本银基的功能材料,实现大规模实际生产应用提供新的思路。

笔者以乙醇-水为反应介质,将 AgNO<sub>3</sub> 和 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 吸附到 C-TiO<sub>2</sub> 的孔道中,避免了制备过程中 Ag 析出的问题。在光催化过程中原位生成 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,提高复合物在可见光下的催化活性。研究了 Ag(I)用量对复合材料在紫外光和可见光下照射去除有机物污染物的能力。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、AgNO<sub>3</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、无水乙醇(EtOH),

收稿日期:2017-10-09

作者简介:陈贝(1992-),女,硕士,研究方向为光催化纳米材料的制备与应用,cb1297196587@163.com;李巧玲(1965-),女,博士,教授,研究方向为新型材料的制备和研究,通讯联系人,qiaolingl@163.com。

分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;葡萄糖,分析纯,天大化学试剂公司生产;罗丹明B,分析纯,北京化工厂生产。使用前AgNO<sub>3</sub>配置成10.0 mmol/L的AgNO<sub>3</sub>-EtOH溶液,NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>配置成10.0 mmol/L的水溶液。

YRE 5299型旋转蒸发仪,予华仪器有限责任公司生产;D/max-ray X-射线衍射仪,日本理学公司生产;SU-1500扫描电子显微镜,日本Hitachi公司生产;JEM1011透射电子显微镜,日本电子株式会社生产;UV-2600紫外-可见漫反射仪,日本岛津生产;UV-230紫外-可见分光光度计,上海天美仪器有限公司生产。

## 1.2 C-TiO<sub>2</sub> 纳米微球制备

将9.60 g (53.33 mmol)葡萄糖和1.20 g (5.0 mmol)Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>溶解到100.0 mL蒸馏水中,加入2.0 mL浓盐酸(质量分数为35%)后搅拌均匀并转移到高压反应釜中,填充度为80%。在180℃下反应12 h,反应得到的棕色沉淀通过离心收集,用蒸馏水洗涤至中性。80℃下干燥,最后在400℃下煅烧2 h得到C-TiO<sub>2</sub>。

## 1.3 Ag(I)敏化C-TiO<sub>2</sub>的制备

在60 mL的AgNO<sub>3</sub>-EtOH溶液中分别加入不同量的上述C-TiO<sub>2</sub>(对应Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的比为11.20%、5.60%、2.80%、1.40%、0.70%、0.35%),用HNO<sub>3</sub>(质量分数为65%)调节pH=3,在搅拌状态下缓慢滴加20 mL NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液,搅拌20 min后,在60℃下旋蒸出溶剂得到Ag(I)敏化的C-TiO<sub>2</sub>。

## 1.4 样品表征

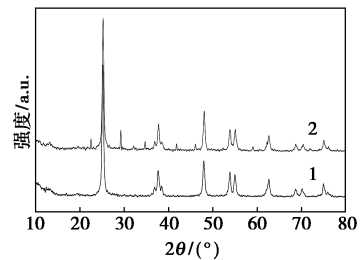
利用D/max-ray型X-射线衍射仪对Ag(I)敏化C-TiO<sub>2</sub>的XRD进行表征,以Cu K<sub>α1</sub>(λ=0.154 08 nm)为辐射源,管电压和管电流分别为40 kV和90 mA,衍射角2θ范围为10~80°,扫描速率5°/min。样品镀金处理后用SU-1500型扫描电子显微镜进行表征;利用JEM1011型透射电子显微镜(日本电子株式会社)对样品的TEM进行表征;利用UV-2600紫外-可见漫反射仪测试样品的紫外-可见漫反射光谱,以BaSO<sub>4</sub>为参比。

# 2 结果与分析

## 2.1 XRD 分析

C-TiO<sub>2</sub>和Ag(I)敏化后C-TiO<sub>2</sub>的XRD光谱图如图1所示。由图1可以看出,C-TiO<sub>2</sub>在衍射角2θ=25.25、37.79、48.07、53.86、55.04、62.61、75.07°处有明显的衍射峰,分别对应于锐钛矿TiO<sub>2</sub>

相(PDF 071-1166)的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(215)晶面。敏化后的C-TiO<sub>2</sub>在2θ=19.56、21.65、24.27、29.67、33.21、35.52、41.88、43.44、46.14、57.19、59.13、71.92°处新出现的峰对应于AgNO<sub>3</sub>(PDF#43-0649)的衍射峰;在2θ=18.94、22.53、29.28、29.67、32.20、34.77、59.13°处的衍射峰对应于NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(PDF#10-0190)的衍射峰。没有出现Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,说明以无水乙醇-水为介质无法生成Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>晶体,避免了Ag(I)与游离的OH<sup>-</sup>结合析出和保存过程中光分解。

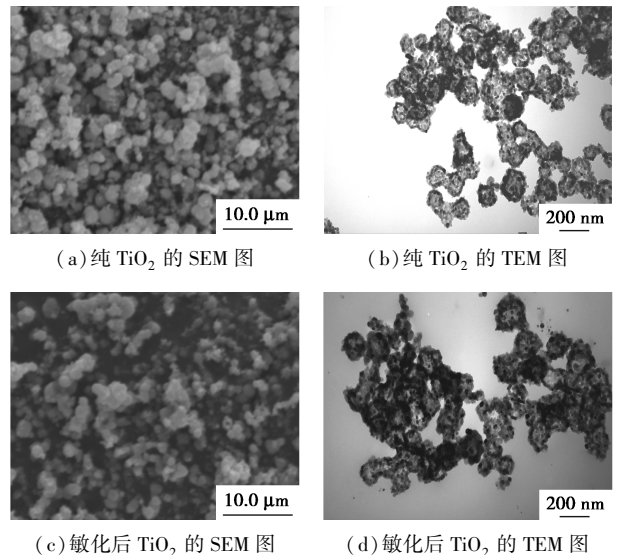


1—C-TiO<sub>2</sub>; 2—Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>

图1 C-TiO<sub>2</sub>和Ag(I)敏化后C-TiO<sub>2</sub>的XRD

## 2.2 SEM与TEM分析

纯TiO<sub>2</sub>及敏化后TiO<sub>2</sub>的SEM和TEM图如图2所示。由图2(a)、图2(b)可以看出,TiO<sub>2</sub>是由一个个小微球堆积而成的规则球体,粒径较均匀,大多数微球完整和没有破损,说明纳米微球有足够的壳厚度承受高温煅烧引起的收缩。TEM图像中TiO<sub>2</sub>微球黑色边缘和灰色球面之间的明显对比能确定具有典型的空心结构,球面上白色的小点为介孔结构。由图2(c)、2(d)可以看出,微球的形貌没有发生明显变化,介孔消失,说明AgNO<sub>3</sub>和NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>吸附到



(a)纯TiO<sub>2</sub>的SEM图

(b)纯TiO<sub>2</sub>的TEM图

(c)敏化后TiO<sub>2</sub>的SEM图

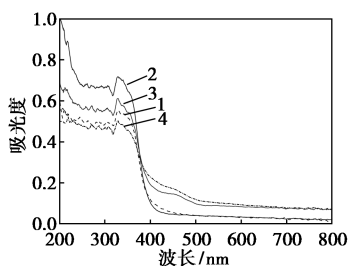
(d)敏化后TiO<sub>2</sub>的TEM图

图2 样品的SEM与TEM图

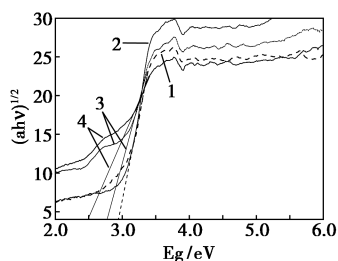
TiO<sub>2</sub> 的孔道中。

### 2.3 紫外-可见漫反射分析

紫外可见漫反射光谱图及  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim E_g$  变换图如图 3 所示。由图 3 可以看出,在煅烧过程中残留的碳形成碳掺杂 TiO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>,引起样品禁带宽度减小到 2.9 eV,对应的底带吸收波长为 427.6 nm。经敏化后,TiO<sub>2</sub> 在 325 nm 处的峰发生小范围红移,随着 Ag(I) 增加,禁带宽度由 2.9 eV 减小到 2.5 eV,对应的底带吸收波长扩展到 496 nm 处。对可见光的响应范围扩大,有利于提高对太阳光的利用率。



(a) 紫外可见漫反射光谱图



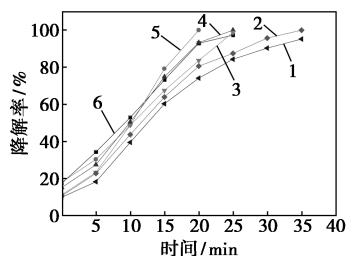
(b)  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim E_g$  变换图

1—0; 2—0.7%; 3—5.6%; 4—11.2%

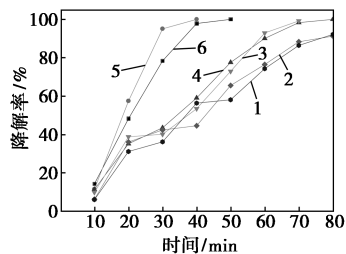
图 3 样品的紫外可见漫反射及  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim E_g$  变换图

### 2.4 光催化降解罗丹明 B

罗丹明 B 是一种应用广泛的染料且具有三苯基甲烷的典型结构,以罗丹明 B 为目标污染物表征 Ag 敏化 C-TiO<sub>2</sub> 在紫外光和可见光下的光催化活性。实验过程:准确称量 50 mg TiO<sub>2</sub> 样品,加入到 100 mL 初始质量浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液。在黑暗条件下搅拌 30 min,使其充分分散并确保吸附平衡。以 2 根平行放置的 20W 紫外灯管为紫外光源,可见光源为 300W 的氙灯。磁力搅拌反应悬浮液,悬浮液底部与灯管间的距离为 15 cm。每隔 10 min 提取 3 mL 悬浮液,然后在 10 000 r/min 下离心分离除去催化剂,用 UV-2300 型紫外-可见分光光度计测定上清液中罗丹明 B 浓度。TiO<sub>2</sub> 分别在紫外光和可见光下降解罗丹明 B 的结果如图 4 所示。



(a) 紫外光



(b) 可见光

1—0.35%; 2—0.7%; 3—1.4%; 4—2.8%; 5—5.6%; 6—11.2%

图 4 TiO<sub>2</sub> 分别在紫外光和可见光下降解罗丹明 B 结果

由图 4 可以看出,随着银质量分数的增加,在紫外光和可见光下的降解速率明显提高,质量分数为 5.6% 的效果最佳,紫外光照射 20 min 可将罗丹明 B 完全降解,可见光下 40 min 可将罗丹明 B 完全降解,说明 C-TiO<sub>2</sub> 经 Ag(I) 敏化后在可见光下具有良好的光催化活性。增加 Ag 的质量分数到 11.2% 的催化速率在 10 min 后小于敏化质量分数为 5.6% 的催化速率,原因是在催化过程中有黑色银粒子析出吸收部分光,导致催化速率下降。敏化 Ag 质量分数较低时,在可见光催化中出现平台,即在该时间内罗丹明 B 没有降解,与罗丹明 B 降解过程有关。罗丹明 B 降解过程分为脱乙基和苯环降解 2 个过程<sup>[13]</sup>,在反应初期生成大量脱乙基中间物,与罗丹明 B 竞争活性位点,随后达到脱乙基-中间产物降解-罗丹明 B 吸附动态平衡过程。

### 3 结论

(1) 通过模板法于 180℃ 水热反应 12 h, 400℃ 煅烧 2 h 除去模板,成功制备了碳掺杂的介孔二氧化钛中空微球,样品的催化效果显著,在 40 min 降解 10 mg/L 罗丹明 B,降解率达到 95.3%。

(2) 乙醇-水为反应介质,将 AgNO<sub>3</sub> 和 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 吸附到 C-TiO<sub>2</sub> 的孔道中,避免了在制备过程中 Ag 析出问题。在光催化过程中原位生成 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,提高复合物在可见光下的催化活性,且抗菌性能也大幅度提高。

(下转第 136 页)

## 1.2 阴极电泳漆的制备

### 1.2.1 改性环氧树脂的制备

将环氧树脂(E51) 100 g、双酚 A 28.56 g、聚乙二醇 10 g、二甲基卞胺 0.02 g 于 130℃ 下充分混合反应直至环氧当量达到 900, 然后加入二乙醇胺 15.51 g, 于 120℃ 充分反应 4 h。最后加入二乙醇单丁醚 37.08 g 继续反应 1 h, 制得含氨基的环氧树脂。

### 1.2.2 固化剂的制备

将 MDI 270 g 和甲基异丁基酮 125 g, 在 N<sub>2</sub> 保护条件下, 于 70℃ 时滴加二乙醇单丁醚 119 g 与异辛醇 132 g 的混合液, 反应 1 h, 滴加完毕后升温至 100℃ 持续反应 4 h, 制得固化剂。

### 1.2.3 乳液的制备

将改性环氧树脂 87.5 g 和固化剂 37.5 g 混合均匀, 然后加入乳酸(质量分数为 20%) 34.6 g。滴加去离子水 134.4 g, 同时强烈搅拌约 20 min 制得乳液。

### 1.2.4 阴极电泳漆的制备

将一定量的上述乳液与色浆按照 3.5:1 的质量比混合, 低速搅拌均匀。再加入一定量的去离子水和 10% 的醋酸制得阴极电泳漆。

### 1.2.5 基材表面处理

以钢板作基板, 将钢板用脱脂剂常温超声清洗

20 min, 去离子水冲洗 4 次, 乙醇常温超声清洗 5 min, 再用去离子水冲洗 2 次, 80℃ 下烘干备用。

### 1.2.6 电泳成膜

用去离子水调节阴极电泳漆乳液的固含量为 22%, 28℃ 下熟化 24 h。在电泳电压为 80 V, 槽液温度为 25℃ 的条件下, 对钢板进行电泳涂装, 时间为 3 min, 涂装完成后用去离子水冲去浮漆, 在 150℃ 烘烤 20 min 制得成膜。

## 1.3 表征及性能测试

### 1.3.1 红外光谱(FT-IR)表征

利用 Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱对 MDI 和全封闭 MDI 进行红外表征。

### 1.3.2 扫描电镜表征

利用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜对不同电压下电镀的漆膜金属板进行形貌表征, 加速电压为 15 kV。

### 1.3.3 热重(TGA)表征

利用 TG-STDA 热重分析仪对钢板表面电泳漆膜进行结构分析。

### 1.3.4 漆膜的性能测定

用铅笔硬度测试仪按照 GB/T 6739—1996《涂膜硬度铅笔测定法》对漆膜的硬度进行测试; 用 QFH-A 漆膜划格仪按照 GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》对漆膜的表面进行附着力测

(上接第 134 页)

(3) Ag(I) 质量分数为 5.6% 时, 催化效果达到最好, 在紫外光下, 20 min 可使 10 mg/L 罗丹明 B 降解率达到 98.6%, 可见光下 40 min 降解率达到 99.3%。

## 参考文献

- [1] 高如琴, 耿悦, 李国亭, 等. Ag/TiO<sub>2</sub> 的制备及光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(9): 2265-2268.
- [2] Jing J, Feng J, Li W, et al. Low-temperature synthesis of water-dispersible anatase titanium dioxide nanoparticles for photocatalysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 396: 90-94.
- [3] 徐建华. 新型纳米二氧化钛光催化材料的合成及反应研究[D]. 上海: 复旦大学, 2007.
- [4] 李君建, 李巧玲. 载银 TiO<sub>2</sub>/碳纳米管复合材料的制备及其催化杀菌性能[J]. 化工进展, 2015, (7): 1887-1893, 1955.
- [5] Lee H U, Lee S C, Choi S, et al. Efficient visible-light induced photocatalysis on nanoporous nitrogen-doped titanium dioxide catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 756-764.
- [6] Li Y, Yu L, Li N, et al. Heterostructures of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> mesoporous spheres with highly efficient visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 450: 246-

253.

- [7] Yi Z, Ye J, Kikugawa N, et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation[J]. Nature Materials, 2010, 9(7): 559.
- [8] 唐华, 付彦惠, 裴树方, 等. Z 型 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 异质结光催化剂构建和光催化降解有机污染物[J]. 催化学报, 2017, 38(2): 337-347.
- [9] Chen J, Liu X P, Yang X D, et al. A novel Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CuO nanocomposite with enhanced photocatalytic performance[J]. Materials Letters, 2016, 188: 300-303.
- [10] Yao W, Zhang B, Huang C, et al. Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(9): 4050-4055.
- [11] Yang X, Qin J, Jiang Y, et al. Bifunctional TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/graphene composites with superior visible light photocatalytic performance and synergistic inactivation of bacteria[J]. Rsc Advances, 2014, 4(36): 18627.
- [12] Wang H, Wu Z, Liu Y. A simple two-step template approach for preparing carbon-doped Mesoporous TiO<sub>2</sub> hollow microspheres[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(30): 13317-13324.
- [13] 刘华俊, 彭天右, 彭正合, 等. Dy/WO<sub>3</sub> 光催化降解罗丹明 B 的反应机理[J]. 武汉大学学报理学版, 2007, 53(2): 127-132. ■